

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-219142

(43)Date of publication of application : 01.09.1989

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/32

H01F 1/04

(21)Application number : 63-044950

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1988

(72)Inventor : NAGATA HIROSHI
HIROZAWA SATORU

(54) RARE EARTH MAGNETIC MATERIAL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a permanent magnet excellent in corrosion resistance without deteriorating magnetic properties by specifying respective contents of Nd, Pr, and Dy as rare earth elements and also incorporating specific amounts of Cr or further Co at the time of manufacturing an Fe-B-rare earth-type permanent magnet.

CONSTITUTION: At the time of manufacturing an Fe-B-rare earth-type permanent magnet, 1W15% by atom., in total, of Nd and Pr and 0.2W3.0% Dy are incorporated as rare earth elements in the composition and also the total content of the above rare earth elements Nd, Pr, and Dy is regulated to 12W17atom.%, and further, the above composition consists of, besides the above rare earth elements, 5W14%, by atom., of B, 0.2W2.0% Cr, and the balance Fe or further contains 0.5W20% Co. As to the structure, the main phase is composed of R₂Fe₁₄B tetragonal magnetic compound (where R means rare earth elements) and a part of Fe in the above is substituted by Cr or further Co, by which the permanent magnetic excellent in corrosion resistance without deteriorating the characteristics as a magnet can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-219142

⑬ Int. Cl.⁴

C 22 C 38/00
38/32
H 01 F 1/04

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

D-6813-4K

⑭ 公開 平成1年(1989)9月1日

H-7354-5E 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐食性のすぐれた希土類磁石材料

⑯ 特 願 昭63-44950

⑰ 出 願 昭63(1988)2月26日

⑱ 発 明 者 永 田 浩 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 発 明 者 広 沢 哲 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑳ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目22番地

㉑ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性のすぐれた希土類磁石材料

2. 特許請求の範囲

1

NdとPrの合計が 11at%~15at%、

Dy 0.2at%~3.0at%、

かつNdとPrの合計とDyの総量が 12at%~17at%で
あり、

B 5at%~14at%、

Cr 0.2at%~2.0at%を含有し、

残部Fe及び不可避免の不純物からなり、主相が正方
晶構造からなることを特徴とする耐食性のすぐれ
た希土類磁石材料。

2

NdとPrの合計が 11at%~15at%、

Dy 0.2at%~3.0at%、

かつNdとPrの合計とDyの総量が 12at%~17at%で
あり、

B 5at%~14at%、

Co 0.5at%~20at%、

Cr 0.2at%~2.0at%を含有し、

残部Fe及び不可避免の不純物からなり、主相が正方
晶構造からなることを特徴とする耐食性のすぐれ
た希土類磁石材料。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、高磁石特性を有するFe-B-R系希土
類永久磁石に係り、その特定組成により永久磁石
材料の耐食性を著しく向上させた希土類・ボロ
ン・鉄系永久磁石に関する。

背景技術

出願人は先に、高価なSmやCoを必須とせず、
NdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用
いてB、Feを主成分とし、従来の希土類コバルト磁
石の最高特性を大幅に越える新しい高性能永久磁
石として、Fe-B-R系永久磁石を提案した(特公昭
61-34242号公報、特開昭59-89401号公報)。

前記磁石合金のキュリー点は、一般に、
300℃~370℃であるが、Feの一部をCoにて置換す

ることにより、より高いキュリー点を有するFe-B-R系永久磁石を得(特開昭59-64733号、特開昭59-132104号)、さらに、前記各々のFe-B-R系希土類永久磁石と同等以上のキュリー点並びにより高い(BH)maxを有し、その温度特性、特に、iHcを向上させるため、希土類元素(R)としてNdやPr等の軽希土類を中心としたFe-B-R系希土類永久磁石のRの一部にDy、Tb等の重希土類のうち少なくとも1種を含有することにより、25MGOe以上の極めて高い(BH)maxを保有したままで、iHcをさらに向上させたFe-B-R系希土類永久磁石を提案(特開昭60-32306号、特開昭60-34005号)した。

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、湿気を含んだ空气中で酸化し次第に安定な酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を大量に含有するため、磁気回路に組込み長時間使用した場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

そこで、出願人は、上記のFe-B-R系永久磁石の耐湿性の改善のため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆した永久磁石(特願昭58-162350号)、及び磁石体表面にスプレー法あるいは浸漬法によって、耐食性樹脂層を被覆した永久磁石を提案(特願昭58-171907号)した。

さらに、Fe-B-R系永久磁石表面に種々金属または合金からなる耐食性気相めっき層を設けた永久磁石を提案(特願昭59-278489号、特願昭60-7949号、特願昭60-7950号、特願昭60-7951号)した。

しかし、耐食性気相めっき層は耐食性向上にはきわめて有効であるが、その処理装置及び生産性が低く処理に多大のコストを要する問題があった。

発明の目的

この発明は、Fe-B-R系永久磁石材料の耐食性の改善を目的とし、耐食性改善のための特別の表面処理を施すことなく、その組成を特定することによりすぐれた耐食性を発揮するFe-B-R系永久磁石の提供を目的としている。

発明の概要

この発明は、耐食性改善のための表面処理を施すことなく、すぐれた耐食性を発揮するFe-B-R系永久磁石を目的に、Fe-B-R系永久磁石を組成的に種々検討した結果、希土類元素(R)として、Nd、Pr、Dyを特定し、かつB、Crの特定量を含有することにより、永久磁石材料の磁石特性を劣化させることなく、従来では得られない程の耐食性の改善効果が得られることを知見したものである。

すなわち、この発明は、

NdとPrの合計が 11at%~15at%、

Dy 0.2at%~3.0at%、

かつNdとPrの合計とDyの総量が 12at%~17at%であり、

B 5at%~14at%、

Cr 0.2at%~2.0at%を含有し、

あるいはさらにCo 0.5at%~20at%を含有し、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、主相が正方晶構造からなることを特徴とする耐食性のすぐれた希土類磁石材料である。

発明の構成と効果

この希土類永久磁石材料は、上記の組成とすることにより、(BH)max25MGOe以上を保有し、かつiHc 10kOe以上を有し、125℃、相対的湿度85%雰囲気、2気圧のP-C-T試験(Pressure Cooker試験)、及び80℃、相対的湿度95%雰囲気中での長時間保持試験において、従来のFe-B-R系永久磁石にアルミ下地処理し、クロメート処理した材料に比較して、格段にすぐれた耐食性を示す。

Fe-B-R系焼結永久磁石材料における微細構造は、正方晶構造を有する $R_2Fe_{14}B$ 化合物を主相とし、粒界相は室温で非磁性のBをほとんど含まず、Feを数%含有し、そのほとんどが希土類元素からなるRリッチ相、及びBの含有が多い $R_{1+c}Fe_4B_4$ 相から構成されている。

この永久磁石材料の磁氣的性質は、主相をなす $R_2Fe_{14}B$ 正方晶磁性化合物に支配されており、この化合物が容積率でかなりの部分を占めている。

この発明による Fe-B-R 系永久磁石合金の場合は、含有される Cr が主に前記主相をなす $R_2Fe_{14}B$ 正方晶磁性化合物に Fe の一部と置換して入ることにより、磁石特性を低下させることなく、主相の耐食性に大きく寄与するものと考えられる。

さらに、前記組成に Co を添加すると、Co は鉄に置換して正方晶の主相に入り、耐湿性向上効果を一層増加させ、同時に Co の一部は結晶粒界にも存在してその耐食性を向上させ、前記 P-C-T 試験においても良好な結果を示す。

また、この発明の永久磁石において、C は使用原料の不純物として、また原料粉末のバインダー、潤滑剤などの使用にともない、製造工程上の不純物として含有されるが、永久磁石の耐食性に大きな影響を及ぼし、従来含有量が 1000 ppm を越えると、耐食性が急激に低下して実用的な永久

磁石が得られないが、Cr を含有するこの発明においては、C が 1000 ppm ~ 4000 ppm 程度残留していても、耐食性のすぐれた永久磁石材料が得られる。

成分の限定理由

この発明において、Nd と Pr との合計量が、11at% 未満では、高保磁力を得るために必要な R(Nd,Pr) リッチ相が不足し、また、保磁力の小さな α -鉄が出現して磁石特性が急激に低下し、また、15at% を越えると、保磁力は僅かに増加するが、Br の減少、並びに Br の減少に伴ない (BH)max が低下するため、11at% ~ 15at% とし、好ましい Nd+Pr 量は 12at% ~ 14at% の範囲とする。

なお、本系永久磁石において、Nd と Pr とは元素としてその機能はほぼ同等であり、いずれかを単独含有可能であるが、原料の都合上 Nd を添加すると、通常は数%程度は Pr が含有され、Pr を積極的に添加するか否かは原料に応じて適宜選定すればよい。

Dy は、0.2at% 未満では、iHc 及び (BH)max の増大効果がなく、また、3.0at% を越えると、iHc の向上には有効であるが、Dy は資源的に少なく高価であり、また Br の減少を招来し好ましくないため、0.2at% ~ 3.0at% に限定する。また、好ましい範囲は 0.2at% ~ 2.0at% である。

また、Nd+Pr と Dy の総量、すなわち、希土類元素の総量が、12at% 未満では、主相の金属化合物中に Fe が析出し、iHc が急激に低下し、また、17at% を越えると iHc は 10kOe 以上と大きくなるが、残留磁束密度 Br が低下し (BH)max 25MGOe 以上に必要な Br が得られず好ましくないため、Nd+Pr と Dy の総量は、12at% ~ 17at% に限定する。さらに、好ましい前記総量は、12.2at% ~ 15at% である。

B は、5at% 未満では、iHc が 10kOe 以下となるため好ましくなく、また、14at% を越えると、iHc は増大するが、Br が低下して、(BH)max 20MGOe 以上が得られないため、5at% ~ 14at% に限定する。

Cr は、iHc の増加及び耐湿性の改善に有効であり、特に、Co を含有する場合は、Co の添加量の増大に伴ない低下する iHc の改善効果も有するが、0.2at% 未満では、iHc の増加及び耐食性の改善の効果が少なく、また、2.0at% を越えると、iHc の向上には有効であるが、Br、(BH)max が急激に低下するため、0.2at% ~ 2.0at% に限定する。さらに好ましい含有量は、0.5at% ~ 1.5at% である。

Co は、キュリー点の上昇、製品の耐食性及び原料粉末の耐酸化性、飽和磁化 I_s の上昇に有効であるが、0.5at% 未満では、キュリー点の上昇、及び耐食性改善の効果が少なく、20at% を越えると、粒界には Co が高濃度に凝縮集され、Co が 30at% 以上含有する強磁性の R(Nd-Dy)-Co 化合物が析出して、本系磁石の磁化反転を容易に行わせて iHc を低下させるため、0.5at% ~ 20at% の含有とする。また、耐食性だけを考慮すれば、Co の添加は少量でも顕著な効果を示し、好ましい Co の範囲は、1at% ~ 8at% であり、さらに好ましくは 2at% ~ 6at% である。

この発明による希土類永久磁石合金において、前記元素を含有したのちの残部は、Feと不可避免的な不純物であり、不純物は工業生産上、不可避免的に混入するP、S、Cu、Mn、Ni等のものが許容される。

また、O₂は、8000ppm以下の含有が好ましく、さらには、6000ppm以下が好ましい。

この発明において、NdとPrの合計が12at%~14at%、Dy 0.2at%~2.0at%、かつNdとDyの総量が12.2at%~15at%であり、B 5at%~8at%、Cr 0.2at%~2.0at%、あるいはさらにCo 0.5at%~2.0at%、を含有し、残部Fe及び不可避免の不純物からなり、主相が正方晶構造からなる永久磁石は、プレス時、プレス方向と直角に磁場を印加する場合に、(BH)_{max}30MGOe以上、iH_c13kOe以上のすぐれた磁石特性を有し、かつ極めて高い耐食性を有する。

Prを極僅か含有しているが、ここではNdと合わせて表示している。

その後この鋳塊を、スタンプミルにて粗粉碎し、さらに、ジェットミルにて微粉碎し、平均粒度3.5μmの微粉碎粉を得た。

この微粉碎粉をプレス装置の金型に装入し、12kOeの磁界中で配向し、磁界に直角方向に、1.5t/cm²の圧力で成形して、得られた成形体を、1060℃~1120℃、2時間、Ar雰囲気中の条件で焼結し、さらに、放冷したのち、Ar雰囲気中で、550℃、1時間の時効処理して、

20mm×10mm×8mm寸法の永久磁石材料を得た。

得られた永久磁石材料の磁石特性を測定した結果を第1表に示す。

また、80℃、相対湿度95%の恒温恒湿雰囲気中に放置した後の時間経過にともなう腐食による単位表面積当たりの重量変化を測定し、その結果を第1図に示す。

また、この発明による永久磁石材料は、結晶粒径が1μm~50μmの範囲にある正方晶系結晶構造を有する化合物R₂(Fe-Cr)₁₄B型を主相とすぐれた耐食性を示す。

さらに、Coを添加した場合は化合物R₂(Fe-Co-Cr)₁₄B型を主相とし、Coを含有する粒界相構造のとき、耐食性が最もすぐれている。

この発明において、1at%以内のNb、Ti、V、Nb、Mo、W、Al、Zr、Hf、Zn、Ca、Siを含有しても、この発明の効果を損ねることはない。

実施例

実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、Nd、Dy、Co、フェクロムを使用し、

原子比で、Nd_{14.5}Dy_{0.5}Fe_{78-x-y}Co_xB₇Cr_y、(x=0,y=0)(x=0,y=2)(x=6,y=2)の組成に配合後、高周波溶解し、その後水冷銅鋳型に鋳造し、種々の組成の鋳塊を得た。なお、前記鋳塊は、

Crを含有するこの発明による永久磁石材料が、耐食性、耐湿性における顕著な効果を発揮することが分かる。

さらに、前記試料を鏡面研磨したのち、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて、微細構造の観察を行った。その結果、添加したCrのほとんどが主相をなす結晶中に存在し、それらはR₂(FeCr)₁₄BまたはR₂(FeCoCr)₁₄Bの正方晶化合物として、耐食性改善に寄与していることが判明した。

以下余白

第1表

	組 成	Br(kOe)	bHc(kOe)	EH(max) (MGOe)	iHc(kOe)
1本発明	Nd _{14.5} Dy _{0.5} Fe _{78.5} B ₇ Cr ₂	12.5	11.3	35.0	16.5
2本発明	Nd _{14.5} Dy _{0.5} Fe _{78.5} Co ₂ B ₇ Cr ₂	12.4	11.8	36.8	16.8
3比較例	Nd _{14.5} Dy _{0.5} Fe _{78.5} B ₇	12.2	11.1	33.5	12.9
4本発明	Nd _{13.5} Pr _{0.5} Dy _{0.5} Fe _{78.5} B ₇ Cr ₂ C 300ppm	12.4	11.3	34.8	16.3
5本発明	Nd _{13.5} Pr _{0.5} Dy _{0.5} Fe _{78.5} Co ₂ B ₇ Cr ₂ C 320ppm	12.6	11.8	37.6	16.2
6比較例	Nd _{13.5} Pr _{0.5} Dy _{0.5} Fe _{78.5} B ₇ C 340ppm	12.3	11.2	34.5	12.5

第2図はC量の増加に伴う保磁力iHcの変化を示すグラフである。

第3図は恒温恒湿雰囲気における永久磁石材料の重量変化をC量の増加で示すグラフである。

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久



実施例2

実施例1と同様の製造方法にて

原子比で、Nd_{13.5}Pr_{0.5}Dy_{0.5}Fe_{78.5-x-y}Co_xB₇Cr_y、
(x=0,y=0)(x=0,y=2)(x=6,y=2)の組成からなる
試料を作製した。

製造工程中の微粉砕kaに、パラフィン115Fを
添加混合し、焼結体の残留C量を、
300ppm~4200ppmとなるよう調整した。

C量の増加に伴う保磁力iHcの変化を測定
し、第2図に示す。

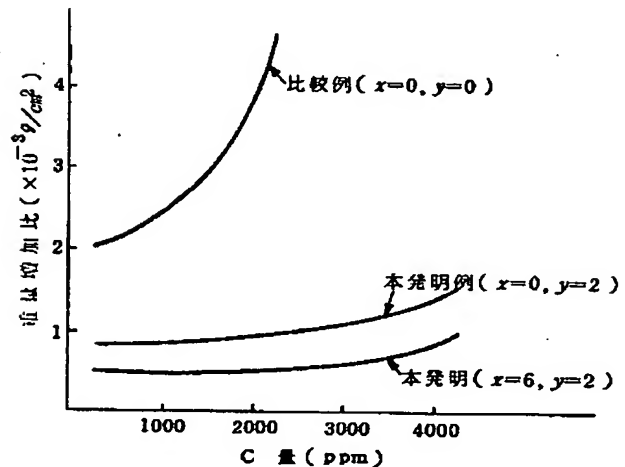
また、80℃、相対湿度95%の恒温恒湿雰囲気中
に240時間放置した後の腐食による単位表面積当
たりの重量変化を測定し、その結果を第3図に示
す。

Crを含有するこの発明による永久磁石材料の場
合、耐食性の低下、保磁力の低下をもたらすCの
悪影響を低減できることが分かる。

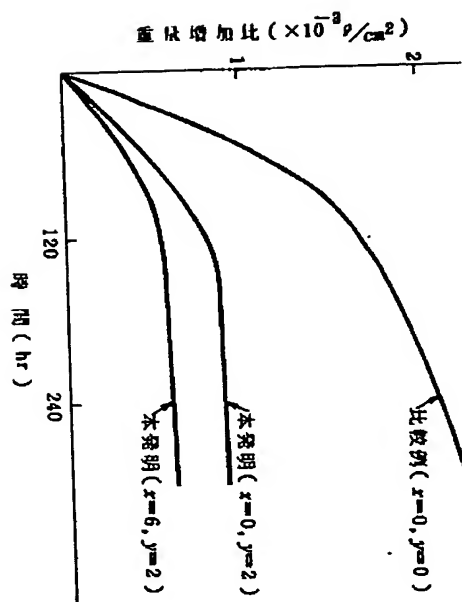
4.図面の簡単な説明

第1図は恒温恒湿雰囲気における永久磁石材
料の重量変化を時間経過で示すグラフである。

第3図



第1図



第2図

